

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-050009

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

C09D201/00
 B05D 5/00
 B05D 7/24
 C08K 5/132
 C08K 5/3432
 C08K 5/42
 C08L101/00
 C09D129/04
 C09D131/04
 C09D133/02
 C09D133/26
 C09D139/06
 C09D171/02
 G02B 1/10
 G02B 5/08

(21)Application number : 09-206102

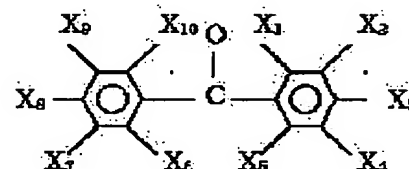
(71)Applicant : CANON KASEI KK
CANON INC

(22)Date of filing : 31.07.1997

(72)Inventor : ODA MIHOKO
NISHIDA SHUNICHIRO
SAKAKIBARA TEIGO
UKUTA HIDEO**(54) ANTIFOGGING COATING FILM, ANTIFOGGING ARTICLE AND COMPOSITION FOR FORMING ANTIFOGGING COATING FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating film excellent in weather resistance, transparency and adhesion to substrates by including a hydrophilic polymer and a benzophenone-based compound therein.

SOLUTION: This antifogging coating film is obtained by including preferably 0.01-10 pts.wt. of a benzophenone-based compound, represented by the formula (X1 to X10 are each H, hydroxyl, a sulfonic acid or the like) and having preferably ≥ 5 wt.% water solubility or alcohol solubility (e.g. 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone) and preferably further 0.01-10 pts.wt. of a 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidine-based hindered amine compound having ≥ 5 wt.% water solubility or alcohol solubility, e.g. bis[N-formyl-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene in 100 pts.wt. of a hydrophilic polymer (e.g. polyvinyl alcohol or polyvinyl butyral).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

18.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

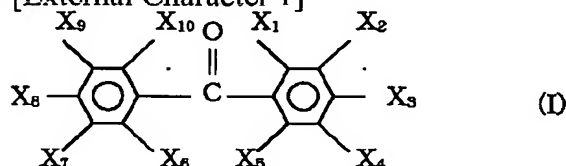
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fog resistance paint film characterized by including the benzophenone system compound expressed with a hydrophilic giant molecule and a general formula (I).

[External Character 1]



(I) Among a formula, X1 -X10 are a radical chosen from hydrogen, hydroxyl, a sulfonic group, a carboxyl group, an acyl group, an ester group, a ether group, a hydrocarbon group, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the amino group, a hydroxyalkyl radical, and a hydroxy alkoxy group, may be the same or may differ. However, at least 1 of X1 -X10 is a radical chosen from hydroxyl and a sulfonic group.

[Claim 2] X1 of a benzophenone system compound expressed with a general formula (I), X5, and X6 And fog resistance paint film according to claim 1 whose at least 1 of X10 is hydroxyl.

[Claim 3] The fog resistance paint film according to claim 1 whose benzophenone system compound expressed with a general formula (I) is what has the water solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C), or the alcoholic solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C).

[Claim 4] The fog resistance paint film according to claim 1 whose benzophenone system compound expressed with a general formula (I) is what has the methanol solubility more than 10 % of the weight (at25 degree C).

[Claim 5] The fog resistance paint film according to claim 1 in which the benzophenone system compound is carrying out 0.01-10 weight section content to the hydrophilic macromolecule 100 weight section.

[Claim 6] The fog resistance paint film containing a further 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine system hindered amine compound according to claim 1.

[Claim 7] The fog resistance paint film according to claim 6 whose 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine system hindered amine compound is what has the water solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C), or the alcoholic solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C).

[Claim 8] The fog resistance paint film according to claim 7 whose 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine system hindered amine compound is what has the methanol solubility more than 10 % of the weight (at25 degree C).

[Claim 9] The fog resistance paint film according to claim 6 in which the 0.01 - 10 weight section and 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine system hindered amine compound is carrying out [the benzophenone system compound] 0.01-10 weight section content to the aquosity giant-molecule 100 weight section to the hydrophilic giant-molecule 100 weight section.

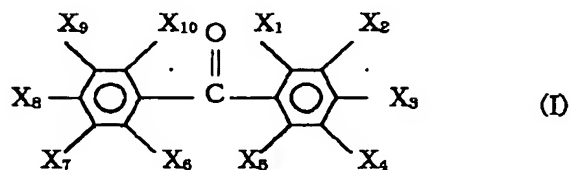
[Claim 10] Fog resistance goods characterized by having a fog resistance paint film according to claim 1 to 9 on a glass base material.

[Claim 11] Fog resistance goods characterized by having a fog resistance paint film according to claim 1 to 9 on a plastics base material.

[Claim 12] Fog resistance goods characterized by having a fog resistance paint film according to claim 1 to 9 on a metal base.

[Claim 13] The constituent for fog resistance paint film formation characterized by including the benzophenone system compound expressed with a hydrophilic giant molecule and a general formula (I).

[External Character 2]



(I) Among a formula, X1 -X10 are a radical chosen from hydrogen, hydroxyl, a sulfonic group, a carboxyl group, an acyl group, an ester group, a ether group, a hydrocarbon group, the alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the amino group, a hydroxyalkyl radical, and a hydroxy alkoxyl group, may be the same or may differ. However, at least 1 of X1 -X10 is a radical chosen from hydroxyl and a sulfonic group.

[Claim 14] The constituent for fog resistance paint film formation containing a further 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine system hindered amine compound according to claim 13.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fog resistance paint film excellent in weatherability, transparency, and adhesion with a base material. It is related with the constituent with which formation of the fog resistance goods which furthermore have said fog resistance paint film on base materials, such as glass, plastics, a metal, and a mirror, and said fog resistance paint film is presented.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fault of the goods using base materials, such as glass, plastics, a metal, and a mirror, is that detailed waterdrop will adhere to a front face if it is used in the location or temperature of high-humidity/temperature, the large environment of a humidity difference, etc., and cloudiness occurs.

[0003] However, the water resisting property was bad, degradation by the sunlight of an antifog layer took place further, and the antifog layer containing these hydrophilic-properties macromolecule had a problem in weatherability. On the other hand, as an approach of raising a water resisting property, although how to apply the constituent containing colloidal silica and a surfactant was also learned, the problem was in transparency and fog resistance.

[0004] Moreover, although amelioration by addition of ultraviolet ray absorbents, such as a benzotriazol system compound, was also performed for the purpose which raises weatherability, weatherability had the trouble of transparency falling, although improved.

[0005]

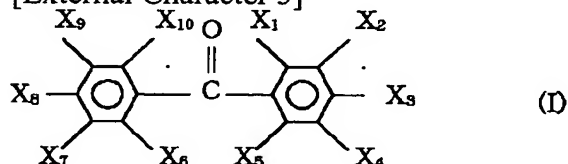
[Problem(s) to be Solved by the Invention] What is excellent in a water resisting property, and satisfies weatherability and transparency in a Prior art as mentioned above was not obtained. This invention solves the above-mentioned trouble and the purpose is in offering a fog resistance paint film, fog resistance goods, and a fog resistance constituent excellent in weatherability and transparency not to mention a water resisting property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is a fog resistance paint film characterized by including the benzophenone system compound expressed with a hydrophilic giant molecule and a general formula (I).

[0007]

[External Character 3]



(I) Among a formula, X1 -X10 are a radical chosen from hydrogen, hydroxyl, a sulfonic group, a carboxyl group, an acyl group, an ester group, a ether group, a hydrocarbon group, the alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the amino group, a hydroxyalkyl radical, and a hydroxy alkoxyl group, may be the same or may differ. However, at least 1 of X1 -X10 is a radical chosen from hydroxyl and a sulfonic group.

[0008] It not only has the outstanding weatherability, but the fog resistance paint film by this invention is very excellent in transparency and a water resisting property, and the adhesion over the upper base material is very excellent. It is presumed that weatherability is demonstrated by altitude when a benzophenone system compound distributes thru/or dissolves minutely into a hydrophilic giant-molecule matrix, since the compatibility of said benzophenone system compound and hydrophilic giant molecule is excellent although

a benzophenone system compound mainly acts as an ultraviolet ray absorbent and a radical scavenger, and the transparency of a paint film is also held at coincidence. Furthermore, the interaction between a benzophenone system compound and a hydrophilic macromolecule is presumed to be what has contributed also to the adhesion of a paint film and a base material, and waterproof improvement. The weatherability of a fog resistance paint film improves further by making a 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine system hindered amine compound contain with a benzophenone system compound.

[0009] As a hydrophilic giant molecule used by this invention, the hydrolysis condensation product of an inorganic alkoxide etc. is raised other than organic high molecular compounds, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, a polyethylene glycol, polyvinyl ether, polyvinyl acetate, a polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneimine, polyacrylamide, polyacrylic acid, and polymethacrylic acid, for example. these hydrophilic macromolecules -- one sort -- or two or more sorts can use it, mixing. Moreover, the copolymer of the above-mentioned hydrophilic macromolecule can also be used. Or a copolymer with other copolymerizable monomers can also be used in the range which does not spoil a hydrophilic property.

[0010] It is also still more possible to blend suitably cross linking agents, such as aminoplast resin, such as a melamine system and a urea system, and an epoxy resin, with a hydrophilic macromolecule.

[0011] As a hydrocarbon group of the benzophenone system compound shown in the general formula (I) used for this invention, the thing of a saturation aliphatic series system, a partial saturation resin group system, an alicyclic system, or an aromatic series system is mentioned, and the thing of carbon numbers 1-10 is suitable.

[0012] Moreover, X1, X5, X6, and the benzophenone system compound whose at least 1 of Xten is hydroxyl are suitable.

[0013] for example, 2, 2', 4, and 4' - tetra-hydroxy benzophenone, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone etc. is raised.

[0014] Moreover, although the benzophenone system compound used here is mixed by the hydrophilic macromolecule, as for a hydrophilic macromolecule, it is common to be used dissolving in water, alcohols, or those mixture, and this benzophenone system compound has water and/or alcohols, and the thing desirable [a macromolecule] that has the solubility over with a carbon number of four or less alcohols especially.

[0015] it is what is desirable and has the methanol solubility more than 10 more % of the weight (at25 degree C) that it is what specifically has the water solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C) or the alcoholic solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C) -- desirable -- 2, 2', 4, and 4' -- a - tetra-hydroxy benzophenone is used suitably.

[0016] The loadings of a benzophenone system compound are 0.01 - 10 weight section to the hydrophilic macromolecule 100 weight section, and are 1 - 5 weight section preferably.

[0017] As a 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine system hindered amine compound used by this invention For example, screw-[N-formyl-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino] hexamethylene, Screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, tetrakis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) 1, 2, and 3, 4-butanetetracarboxylate, etc. are raised.

[0018] One desirable in it has the solubility over with a carbon number of four or less alcohols like the case of said benzophenone system compound also in water and/or alcohols. It is desirable that it is what specifically has the water solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C) or the alcoholic solubility more than 5 % of the weight (at25 degree C), it is desirable that it is what has the methanol solubility more than 10 more % of the weight (at25 degree C), and screw-[N-formyl-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino] hexamethylene is used suitably.

[0019] The loadings of a hindered amine compound are 0.01 - 10 weight section to the hydrophilic macromolecule 100 weight section, and are 1 - 5 weight section preferably.

[0020] The fog resistance goods which have the fog resistance paint film of this invention are obtained by carrying out stoving, after applying to a base material the above-mentioned constituent which dissolved in the solvent by the approach of arbitration, such as a spray coat, a bar coat, a roll coat, a curtain flow coat, a DIP coat, and a spin coat.

[0021] Although any solvent can be used if a solvent dissolves the above-mentioned constituent, generally what has good compatibility with water is used. For example, kinds, such as ester, such as glycols, such as ether, such as ketones, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, and an acetone, a methyl ethyl ketone, and diethylether, ethylene glycol, and a diethylene glycol, and ether of those, and ethyl acetate, or two sorts or more of mixtures are raised.

[0022] Moreover, water can also be blended with these solvents.

[0023]

[Embodiment of the Invention] An example and the example of a comparison are shown below, and this invention is explained to it still more concretely.

[0024] (Example -1) the polyvinyl alcohol (number-average-degree-of-polymerization 2000 and saponification degree % of 88 mols) 10 weight section -- the water 100 weight section -- the heating dissolution -- carrying out -- it -- the hexamethoxy methylol melamine 0.5 weight section, the Para toluenesulfonic acid ammonium 0.05 weight section, 2, 2', 4, and 4' -- the solution which dissolved the - tetra-hydroxy benzophenone 0.3 weight section in the methanol 100 weight section was added, and it agitated for 30 minutes at the room temperature.

[0025] Thus, the DIP coat of the obtained fog resistance constituent was carried out to glass Sakagami, it dried for 30 minutes at 160 degrees C, and fog resistance goods were obtained.

[0026] (Example -2) an example -1 -- setting -- 2, 2', 4, and 4' -- fog resistance goods were similarly obtained except having used the 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone instead of the - tetra-hydroxy benzophenone.

[0027] (Example -3) an example -1 -- setting -- 2, 2', 4, and 4' -- fog resistance goods were similarly obtained except having used 2 and 4-dihydroxy benzophenone instead of the - tetra-hydroxy benzophenone.

[0028] (Example -4) In the example -1, fog resistance goods were similarly obtained except having blended the screw-[N-formyl-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino] hexamethylene 0.3 weight section with the fog resistance constituent further.

[0029] (Example -5) In the example -2, fog resistance goods were similarly obtained except having blended the bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate 0.3 weight section with the fog resistance constituent further.

[0030] (Example -1 of a comparison) an example -1 -- setting -- 2, 2', 4, and 4' -- fog resistance goods were similarly obtained except having used 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone instead of the - tetra-hydroxy benzophenone.

[0031] (Example -2 of a comparison) an example -1 -- setting -- 2, 2', 4, and 4' -- fog resistance goods were similarly obtained except having not added a - tetra-hydroxy benzophenone.

[0032] (Example -3 of a comparison) an example -1 -- setting -- 2, 2', 4, and 4' -- fog resistance goods were similarly obtained except having used 2-(2'-hydroxy-3 '-t-butyl -5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole instead of the - tetra-hydroxy benzophenone.

[0033] The following examining method estimated the example and the example of a comparison. The result was collectively shown in Table 1.

[0034] [Fog resistance] The condition of the cloudiness when setting a fog resistance moldings for 5 seconds to the place of 1cm of water surface of 70-degree C warm water was observed visually, and the following criteria estimated.

[0035] O -- ** which does not produce cloudiness -- x which disappears immediately although it blooms cloudy slightly -- [0036] which blooms cloudy [Water resisting property] After being immersed in 20-degree C water for 30 seconds and drying a fog resistance moldings for 10 minutes at 100 degrees C, the condition of the cloudiness when setting for 5 seconds to the place of 1cm of water surface of 70-degree C warm water was observed visually, and the following criteria estimated.

[0037] O -- ** which does not produce cloudiness -- x which disappears immediately although it blooms cloudy slightly -- [0038] which blooms cloudy [Adhesion] Water was infiltrated into SHIRUBON paper, the condition of both-way **** and a paint film was visually observed 10 times by 100g of loads, and the following criteria estimated.

[0039] O -- Change-less ** -- x which peels in part -- [0040] peeling [Weatherability] Ultraviolet rays were made to irradiate to a fog resistance moldings for 100 hours in a xenon long life weather meter under conditions of the black panel temperature of 63 degrees C, and 70% of humidity, and the above-mentioned fog resistance, the water resisting property, and the adhesion test were performed.

[0041] [Transparency] The transparency of a fog resistance moldings was observed visually and the following criteria estimated.

[0042] O -- Transparent ** -- It is coloring and/or muddiness x slightly. -- Coloring and/or muddiness

[0043]

[Table 1]

表 1

		初 期				紫外線照射 100 時間後		
		防曇性	耐水性	密着性	透明性	防曇性	耐水性	密着性
実 施 例	1	○	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○	○
比 較 例	1	○	○	×	×	△	△	×
	2	△	△	△	○	×	×	×
	3	○	○	×	×	△	△	×

[0044]

[Effect of the Invention] A fog resistance paint film, fog resistance goods, and a fog resistance constituent excellent in weatherability, transparency, and adhesion can be offered by applying the fog resistance constituent of this invention to base materials, such as glass, plastics, a metal, and a mirror.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-50009

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	G
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 E
C 0 8 K 5/132		C 0 8 K 5/132	
5/3432		5/3432	
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-206102	(71) 出願人	393002634 キヤノン化成株式会社 茨城県稲敷郡茎崎町茎崎1888-2
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月31日	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(72) 発明者	小田 美穂子 茨城県稲敷郡茎崎町茎崎1888-2 キヤノン 化成株式会社内
		(72) 発明者	西田 俊一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 丸島 信一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 防曇性塗膜、防曇性物品および防曇性塗膜形成用組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐候性および透明性に優れた防曇性塗膜、防曇性物品および防曇性組成物を得る。

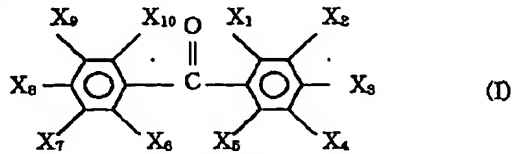
【解決手段】 親水性高分子と特定のベンゾフェノン系化合物に含有させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性高分子および一般式(1)で表わされるベンゾフェノン系化合物を含むことを特徴とする防曇性塗膜。

【外1】



(1) 式中 $X_1 \sim X_{10}$ は、水素、ヒドロキシル基、スルホン酸基、カルボキシル基、アシル基、エステル基、エーテル基、炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシル基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基およびヒドロキシアルコキシル基から選ばれる基であって同一でも異なるものでもよい。但し、 $X_1 \sim X_{10}$ の少なくとも1はヒドロキシル基およびスルホン酸基から選ばれる基である。

【請求項2】 一般式(1)で表されるベンゾフェノン系化合物の X_1 、 X_2 、 X_3 および X_{10} の少なくとも1がヒドロキシル基である請求項1記載の防曇性塗膜。

【請求項3】 一般式(1)で表されるベンゾフェノン系化合物が5重量%(at 25℃)以上の水溶性又は5重量%(at 25℃)以上のアルコール溶解性を有するものである請求項1記載の防曇性塗膜。

【請求項4】 一般式(1)で表されるベンゾフェノン系化合物が10重量%(at 25℃)以上のメタノール溶解性を有するものである請求項1記載の防曇性塗膜。

【請求項5】 ベンゾフェノン系化合物が親水性高分子100重量部に対して0.01～10重量部含有している請求項1記載の防曇性塗膜。

【請求項6】 さらに2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン系ヒンダードアミン化合物を含む請求項1記載の防曇性塗膜。

【請求項7】 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン系ヒンダードアミン化合物が5重量%(at 25℃)以上の水溶性又は5重量%(at 25℃)以上のアルコール溶解性を有するものである請求項6記載の防曇性塗膜。

【請求項8】 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン系ヒンダードアミン化合物が10重量%(at 25℃)以上のメタノール溶解性を有するものである請求項7記載の防曇性塗膜。

【請求項9】 ベンゾフェノン系化合物が親水性高分子100重量部に対して0.01～10重量部および2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン系ヒンダードアミン化合物が水性高分子100重量部に対して0.01～10重量部含有している請求項6記載の防曇性塗膜。

【請求項10】 請求項1～9記載の防曇性塗膜を硝子

2

基材上に有することを特徴とする防曇性物品。

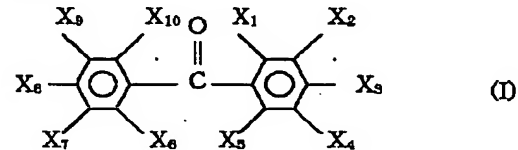
【請求項11】 請求項1～9記載の防曇性塗膜をプラスチック基材上に有することを特徴とする防曇性物品。

【請求項12】 請求項1～9記載の防曇性塗膜を金属基材上に有することを特徴とする防曇性物品。

【請求項13】 親水性高分子および一般式(1)で表わされるベンゾフェノン系化合物を含むことを特徴とする防曇性塗膜形成用組成物。

【外2】

10



(1) 式中 $X_1 \sim X_{10}$ は、水素、ヒドロキシル基、スルホン酸基、カルボキシル基、アシル基、エステル基、エーテル基、炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシル基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基およびヒドロキシアルコキシル基から選ばれる基であって同一でも異なるものでもよい。但し、 $X_1 \sim X_{10}$ の少なくとも1はヒドロキシル基およびスルホン酸基から選ばれる基である。

【請求項14】 さらに2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン系ヒンダードアミン化合物を含む請求項13記載の防曇性塗膜形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性、透明性および基材との密着性に優れた防曇性塗膜に関する。さらに硝子、プラスチック、金属、鏡等の基材上に前記防曇性塗膜を有する防曇性物品および前記防曇性塗膜の形成に供する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】硝子、プラスチック、金属、鏡等の基材を用いた物品の欠点は、高温高湿の場所または温度や湿度差の大きい環境などにおいて使用すると表面に微細な水滴が付着し、曇りが発生することである。

【0003】しかしながらこれら親水性高分子を含む防曇層は耐水性が悪く、さらに防曇層の太陽光による劣化が起こり、耐候性に問題があった。一方、耐水性を向上させる方法として、コロイダルシリカと界面活性剤を含有する組成物を塗布する方法も知られているが、透明性、防曇性に問題があった。

【0004】また、耐候性を向上させる目的でベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤の添加による改良も行われているが、耐候性は改善されるものの透明性が低下するなどの問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のように従来の技術においては、耐水性に優れ、かつ耐候性と透明性を満

50

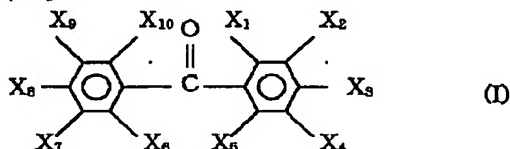
足するものは得られなかった。本発明は、上記の問題点を解決するもので、その目的は耐水性は勿論のこと、耐候性および透明性に優れた防曇性塗膜、防曇性物品および防曇性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、親水性高分子および一般式(1)で表わされるベンゾフェノン系化合物を含むことを特徴とする防曇性塗膜である。

【0007】

【外3】



(1)式中 $X_1 \sim X_{10}$ は、水素、ヒドロキシル基、スルホン酸基、カルボキシル基、アシル基、エステル基、エーテル基、炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシル基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基およびヒドロキシアルコキシル基から選ばれる基であって同一でも異なるものでもよい。但し、 $X_1 \sim X_{10}$ の少なくとも1はヒドロキシル基およびスルホン酸基から選ばれる基である。

【0008】本発明による防曇性塗膜は、優れた耐候性を有するのみならず、透明性および耐水性に非常に優れ、その上基材に対する密着性が非常に優れているものである。耐候性は主にベンゾフェノン系化合物が紫外線吸収剤およびラジカル捕捉剤として作用するものであるが、前記ベンゾフェノン系化合物と親水性高分子との相溶性が優れているため親水性高分子マトリックス中にベンゾフェノン系化合物が微細に分散乃至溶解することにより高度に発揮されると推定され、同時に塗膜の透明性も保持される。さらにベンゾフェノン系化合物と親水性高分子の間の相互作用が塗膜と基材との密着性、耐水性の向上にも寄与しているものと推定される。防曇性塗膜の耐候性は、ベンゾフェノン系化合物とともに、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン系ヒンダードアミン化合物を含有させることで一層向上する。

【0009】本発明で用いられる親水性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等の有機高分子化合物の他に無機アルコキシドの加水分解縮合生成物などがあげられる。これらの親水性高分子は、1種または2種以上、混合して使用できる。また、上記親水性高分子の共重合体も使用できる。あるいは、親水性を損ねない範囲で、その他の共重合可能なモノマーとの共重合体も使用できる。

【0010】さらに親水性高分子に、メラミン系、尿素

系等のアミノプラスト樹脂、エポキシ樹脂等の架橋剤を適宜、配合することも可能である。

【0011】本発明に用いられる一般式(1)に示されるベンゾフェノン系化合物の炭化水素基としては、飽和脂肪族系、不飽和樹脂族系、脂環式系、または芳香族系のものが挙げられ、炭素数1～10のものが好適である。

【0012】また、 X_1 、 X_3 、 X_5 、 X_{10} の少なくとも1がヒドロキシル基であるベンゾフェノン系化合物が好適である。

【0013】例えば2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等があげられる。

【0014】また、ここで用いられるベンゾフェノン系化合物は親水性高分子に混合されるが、親水性高分子は水、アルコール類又はそれらの混合物に溶解して使用されるのが一般的であり、該ベンゾフェノン系化合物は水および/又はアルコール類、中でも炭素数4以下のアルコール類に対する溶解性を持つものが好ましい。

【0015】具体的には5重量% (at 25℃) 以上の水溶性又は5重量% (at 25℃) 以上のアルコール溶解性を有するものであることが好ましく、さらに10重量% (at 25℃) 以上のメタノール溶解性を有するものであることが好ましく、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンが好適に使用される。

【0016】ベンゾフェノン系化合物の配合量は、親水性高分子100重量部に対して0.01～10重量部であり、好ましくは1～5重量部である。

【0017】本発明で用いられる2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン系ヒンダードアミン化合物としては、例えばビス-[N-ホルミル-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート等があげられる。

【0018】その中で好ましいのは、前記ベンゾフェノン系化合物の場合と同様に水および/又はアルコール類、中でも炭素数4以下のアルコール類に対する溶解性を持つものである。具体的には5重量% (at 25℃) 以上の水溶性又は5重量% (at 25℃) 以上のアルコール溶解性を有するものであることが好ましく、さらに10重量% (at 25℃) 以上のメタノール溶解性を有するものであることが好ましく、ビス-[N-ホルミル-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレンが好適に使用される。

【0019】ヒンダードアミン化合物の配合量は、親水

性高分子100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは1~5重量部である。

【0020】本発明の防曇性塗膜を有する防曇性物品は、溶媒に溶解した上記組成物をスプレーコート、バーコート、ロールコート、カーテンフローコート、ディップコート、スピンコート等の任意の方法で基材に塗布した後、加熱乾燥させることにより得られる。

【0021】溶媒は、上記組成物を溶解するものであればいずれの溶媒でも用いることができるが、水との相溶性の良いものが一般的に使用される。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類や、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類およびそのエーテル類、酢酸エチル等のエステル類など的一种又は二種以上の混合体があげられる。

【0022】又、これらの溶媒に水を配合することもできる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

【0024】（実施例-1）ポリビニルアルコール（数平均重合度2000、けん化度88モル%）10重量部を水100重量部に加熱溶解し、それにヘキサメトキシメチロールメラミン0.5重量部、パラトルエンスルホン酸アンモニウム0.05重量部、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン0.3重量部をメタノール100重量部に溶解した溶液を加え、室温で30分間攪拌した。

【0025】この様にして得られた防曇性組成物を硝子坂上にディップコートし、160℃で30分間乾燥して防曇性物品を得た。

【0026】（実施例-2）実施例-1において、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの代わりに2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンを用いたこと以外は同様にして防曇性物品を得た。

【0027】（実施例-3）実施例-1において、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの代わりに2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンを用いたことと以外は同様にして防曇性物品を得た。

【0028】（実施例-4）実施例-1において、防曇性組成物にさらにビス〔N-ホルミル（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン0.3重量部を配合したこと以外は同様にして防曇性物品を得た。

【0029】（実施例-5）実施例-2において、防曇性組成物にさらにビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル

-4-ビペリジル）セバケート0.3重量部を配合したこと以外は同様にして防曇性物品を得た。

【0030】（比較例-1）実施例-1において、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの代わりに2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンを用いたこと以外は同様にして防曇性物品を得た。

【0031】（比較例-2）実施例-1において、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンを加えなかったこと以外は同様にして防曇性物品を得た。

【0032】（比較例-3）実施例-1において、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの代わりに2-（2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾールを用いたこと以外は同様にして防曇性物品を得た。

【0033】実施例および比較例について、下記の試験法で評価を行った。結果は表1にまとめて示した。

【0034】〔防曇性〕 防曇性成形物を70℃の温水の水面1cmの所に5秒間おいた時の曇りの状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0035】○…曇りを生じない

△…わずかに曇るがすぐに消える

×…曇る

【0036】〔耐水性〕 防曇性成形物を20℃の水に30秒間浸漬し、100℃で10分間乾燥した後、70℃の温水の水面1cmの所に5秒間おいた時の曇りの状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0037】○…曇りを生じない

△…わずかに曇るがすぐに消える

×…曇る

【0038】〔密着性〕 シルボン紙に水をしみ込ませ、荷重100gで10回往復拭き、塗膜の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0039】○…変化なし

△…一部はがれる

×…はがれる

【0040】〔耐候性〕 キセノンロングライフウエザーメーターにおいてブラックパネル温度63℃、湿度70%の条件下で防曇性成形物に対して紫外線を100時間照射させ、上記の防曇性、耐水性、密着性試験を行った。

【0041】〔透明性〕 防曇性成形物の透明性を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0042】○…透明である

△…わずかに着色および／又は濁り

×…着色および／又は濁り

【0043】

【表1】

表1

		初 期				紫外線照射100時間後		
		防曇性	耐水性	密着性	透明性	防曇性	耐水性	密着性
実 施 例	1	○	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○	○
比 較 例	1	○	○	×	×	△	△	×
	2	△	△	△	○	×	×	×
	3	○	○	×	×	△	△	×

【0044】

【発明の効果】本発明の防曇性組成物を硝子、プラスチック、金属、鏡等の基材に塗布することにより耐候性、*

* 透明性および密着性に優れた防曇性塗膜、防曇性物品および防曇性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 K 5/42

C 0 8 K 5/42

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 9 D 129/04

C 0 9 D 129/04

131/04

131/04

133/02

133/02

133/26

133/26

139/06

139/06

171/02

171/02

G 0 2 B 1/10

G 0 2 B 5/08

F

5/08

1/10

Z

(72)発明者 榊原 悌互

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(72)発明者 宇久田 秀雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内